



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

Veröffentlichungsnummer:

**0 394 787
A2**

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

Anmeldenummer: 90107136.5

Int. Cl.⁵ C07C 233/20, C07C 233/18,
C08F 20/36, C09J 4/02,
A61K 6/00, A61L 25/00

Anmeldetag: 13.04.90

Priorität: 27.04.89 DE 3913939

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
31.10.90 Patentblatt 90/44

Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LI LU NL SE

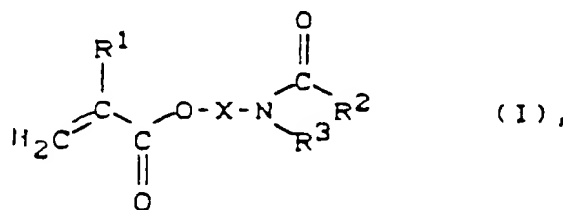
Anmelder: BAYER AG

D-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

Erfinder: Müller, Michael, Dr.
Richard-Zanders-Strasse 34
D-5060 Bergisch-Gladbach 2(DE)
Erfinder: Podszun, Wolfgang, Dr.
Roggendorfstrasse 55
D-5000 Köln 80(DE)
Erfinder: Alker, Bernd, Dipl.-Ing.
Duisbergstrasse 9
D-5060 Bergisch Gladbach 2(DE)

Neue Carbonamidgruppen enthaltende (Meth)acrylsäure-ester, Adhäsivkomponente zur Behandlung kollagenhaltiger Materialien, enthaltend diese Verbindungen, sowie Herstellung und Anwendung dieser Adhäsivkomponenten.

Die Erfindung betrifft neue Carbonamidgruppen enthaltende (Meth)acrylsäureester (I) der allgemeinen Formel (I)



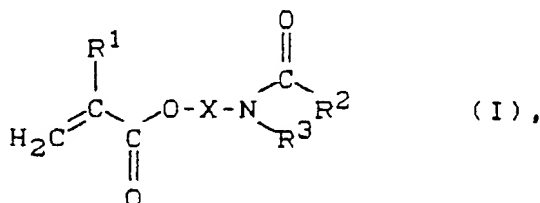
in der R¹, R², R³, R⁴, R⁵ und X die in der Beschreibung angegebene Bedeutung haben und Zubereitungen (II) zur Verwendung als Adhäsivkomponente zur Behandlung kollagenhaltiger Materialien, die Verbindungen (Ia) enthalten, sowie Verfahren zur Herstellung und die Verwendung der Zubereitungen (II).

EP 0 394 787 A2

Neue Carbonamidgruppen enthaltende (Meth)acrylsäureester, Adhäsivkomponenten zur Behandlung kollagenhaltiger Materialien, enthaltend diese Verbindungen, sowie Herstellung und Anwendung dieser Adhäsivkomponenten

Die Erfindung betrifft neue Carbonamidgruppen enthaltende (Meth)acrylsäureester (I) und Zubereitungen (II) zur Verwendung als Adhäsivkomponente zur Behandlung kollagenhaltiger Materialien, die Verbindungen (Ia) enthalten, sowie Verfahren zur Herstellung und die Verwendung der Zubereitungen (II).

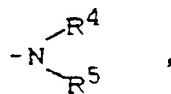
Die neuen Carbonamidgruppen enthaltenden (Meth)acrylsäureester entsprechen der Formel (I)



in der

R¹ Wasserstoff oder Methyl bedeutet,

R² gegebenenfalls durch Hydroxy, Carboxy, Halogen oder Amino der Formel

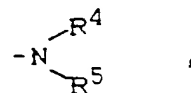


in der

R⁴ und R⁵ gleich oder verschieden sind und Wasserstoff oder Niederalkyl bedeuten, substituiertes Alkyl (C₁-C₄) oder Alkenyl (C₂-C₄) bedeutet,

R³ Wasserstoff bedeutet oder eine der oben für R² genannten Bedeutungen hat und

X ein zweiwertiger, gegebenenfalls durch Hydroxy, Carboxy, Halogen oder Amino der Formel



in der

R⁴ und R⁵ die oben genannte Bedeutung haben,

substituierter aliphatischer (C₃-C₅) oder cycloaliphatischer Rest (C₃-C₆), der gegebenenfalls eine oder mehrere Sauerstoff-, Schwefel- und/oder -NR⁴-Brücken enthalten kann,

wobei

R⁴ die obengenannte Bedeutung hat,

ist,

mit der Maßgabe, daß

a) die Summe der Kohlenstoffatome in den Resten R², R³ und X nicht größer als sechs ist, sofern diese Reste keine Heteroatome enthalten,

oder

b) die Summe der Kohlenstoffatome in den Resten R², R³, R⁴, R⁵ und X nicht größer als zehn ist, sofern mindestens einer dieser Reste zumindest ein Heteroatom enthält.

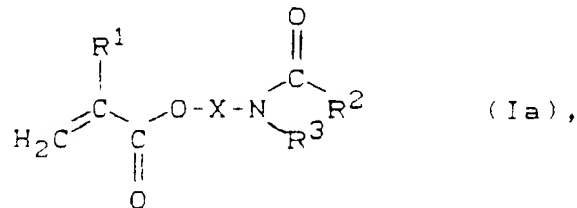
Beispielsweise können die erfindungsgemäßen Carbonamidgruppen enthaltenden (Meth)acrylsäureester (I) durch Umsetzung von Alkanolaminen mit Carbonsäureestern und (Meth)acrylsäurechlorid hergestellt werden.

In der JP 47-36265 (72-36 265), sind ähnliche Verfahren für die Herstellung von (Meth)acrylsäureester-

Derivaten beschrieben.

Die Erfindung betrifft außerdem Zubereitungen (II) zur Verwendung als Adhäsivkomponente zur Behandlung kollagenhaltiger Materialien, die Verbindungen (Ia) enthalten, Verfahren zur Herstellung und die Verwendung der Zubereitungen (II).

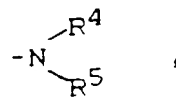
Die beanspruchten Zubereitungen (II) enthalten Carbonamidgruppen enthaltende (Meth)acrylsäureester (Ia) der Formel



in der

R¹ Wasserstoff oder Methyl bedeutet,

R² gegebenenfalls durch Hydroxy, Carboxy, Halogen oder Amino der Formel

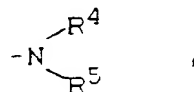


in der

R⁴ und R⁵ gleich oder verschieden sind und Wasserstoff oder Niederalkyl bedeuten, substituiertes Alkyl (C₁-C₄) oder Alkenyl (C₂-C₄) bedeutet,

R³ Wasserstoff bedeutet oder eine der oben für R² genannten Bedeutungen hat und

X ein zweiwertiger, gegebenenfalls durch Hydroxy, Carboxy, Halogen oder Amino der Formel



in der

R² und R³ die obengenannte Bedeutung haben,

substituierter aliphatischer (C₁-C₆) oder cycloaliphatischer Rest (C₃-C₆), der gegebenenfalls eine oder mehrere Sauerstoff-, Schwefel- und/oder NR⁴-Brücken enthalten kann,

wobei

R⁴ die obengenannte Bedeutung hat,

ist,

mit der Maßgabe, daß

a) die Summe der Kohlenstoffatome in den Resten R², R³ und X nicht größer als sechs ist, sofern diese Reste keine Heteroatome enthalten,

oder

b) die Summe der Kohlenstoffatome in den Resten R², R³, R⁴, R⁵ und X nicht größer als zehn ist, sofern mindestens einer dieser Reste zumindest ein Heteroatom enthält, und gegebenenfalls Initiatoren.

Kollagenhaltige Materialien sind Gerüsteweißkörper und Hauptbestandteile der menschlichen und tierischen interzellulären Stützsubstanzen wie Knorpel- und Knochengewebe, Haut und Zahnbein (Dentin). Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden die Adhäsivkomponenten (II) bevorzugt zur Behandlung von Dentin im Zusammenhang mit Zahnreparaturen verwendet.

Besonders im Dentalbereich werden härtende, polymere Materialien als Füllmaterialien bei Zahnreparaturen verwendet. Als härtende, polymere Materialien werden im allgemeinen Füllungen auf Acrylatbasis bevorzugt. Diese polymeren Füllungen haben jedoch den Nachteil, daß sie schlecht am Dentin haften

bleiben. Um dieses Problem zu lösen, hat man bisher teilweise Unterscheidungen am Zahnbein vorgenommen; dazu war es erforderlich, über den angegriffenen Bereich hinaus, beachtliche Mengen an frischem Dentin zu entfernen.

Nach einer anderen Methode ätzt man das Dentin und die Schmelzoberfläche mit Säuren, wie z.B. Phosphorsäure, an, und nimmt dann die Füllung vor. Abgesehen davon, daß die Säure eine Reizwirkung im Mundbereich ausübt, dringt sie auch leicht durch die Dentinkanäle in den Zahn und schädigt den Nerv (Pulpa).

In J. Dent. Res. 57, 500-505 (1978), werden aldehydgruppenhaltige Methacrylate der isomeren Hydroxybenzaldehyde beschrieben, die als Grundierungsmittel für Füllungen im Dentalbereich verwendet werden können. Die Bindung zwischen Dentin und Füllmasse bleibt jedoch auch nach einer solchen Grundierung unbefriedigend.

In Scand. J. Dent. Res. 92, 980-983 (1948) und J. Dent. Res. 63, 1087-1089 (1984) werden Grundierungsmittel aus wäßrigem Formaldehyd oder Glutaraldehyd und β -Hydroxyethylmethacrylat (HEMA) beschrieben.

Außerdem sind in der EP-A 0 141 324 Zusammensetzungen aus einem Aldehyd und einem olefinisch ungesättigten Monomer mit aktivem Wasserstoff beschrieben, die eine gute Anbindung an Dentin aufweisen.

Die neuen Zubereitungen (II) auf Basis aliphatischer, Carbonamidgruppen enthaltender (Meth)-acrylsäureester (Ia), bewirken eine starke Verbundhaftung von Materialien, die am Kollagen befestigt werden sollen, z.B. eine Verbundhaftung von Zahnfüllungsmaterial in einer Kavität am Zahn.

Methacrylsäure-2-carbonamidoethylester sind zur Herstellung wasserlöslicher Polymere aus JP 47/36265 [72/36265] bekannt. Ein aromatischer, eine Acetamidgruppe enthaltender Methacrylsäureester wurde nach Polymerisation als Proteinmodell verwendet (A. Pleurdeav et. al Eur. Polym. J. 18 (1982), 627).

Formamidgruppen enthaltende (Meth)-acrylsäureester sind aus der DE-A-2 507 189 bekannt. In der DE-A-2 507 189 wird auch beschrieben, diese Acrylsäureester als Überzüge oder Klebemittel für Papier und Textilien zu verwenden.

Die Verwendung der erfindungsgemäßen Carbonamidgruppen enthaltenden (Meth)-acrylsäureester (Ia) als Adhäsivkomponente für kollagenhaltige Materialien war überraschend, weil sie keine reaktiven Gruppen enthalten, die unter milden Bedingungen geeignete chemische Bedingungen zu kollagenhaltigen Materialien aufbauen können.

(Meth)-acrylsäureester im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind die Ester der Acrylsäure und der Methacrylsäure.

Die Substituenten der erfindungsgemäßen (Meth)-acrylsäureester im Rahmen der allgemeinen Formel (I) und (Ia) haben im allgemeinen die folgende Bedeutung:

Halogen bedeutet im allgemeinen Fluor, Chlor, Brom und Iod, bevorzugt Fluor und Chlor.

Niederalkyl (R^4 und R^5) im Rahmen der Aminogruppen bedeutet im allgemeinen einen geradkettigen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen. Bevorzugt ist Methyl und Ethyl.

Als Aminogruppen seien beispielsweise Amino, Dimethylamino, Diethylamino, Methyl-ethyl-amino, genannt.

Alkyl (R^2 , R^3) bedeutet im allgemeinen einen gesättigten, Alkenyl einen olefinisch ungesättigten, geradkettigen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 (bzw. 2) bis 4 Kohlenstoffatomen. Beispielsweise seien die folgenden Alkylreste und Alkenylreste genannt: Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl und Propenyl. Insbesondere bevorzugt werden Methyl und Ethyl.

Ein zweiwertiger aliphatischer Rest (X) bedeutet im allgemeinen einen zweiwertigen, geradkettigen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 6, bevorzugt 1 bis 3, Kohlenstoffatomen.

Beispielsweise seien die folgenden zweiwertigen aliphatischen Reste genannt:

Hexandiyl, Pentandiyl, Neopentandiyl, Butandiyl, Dimethylethandiyl, Propandiyl, Ethandiyl.

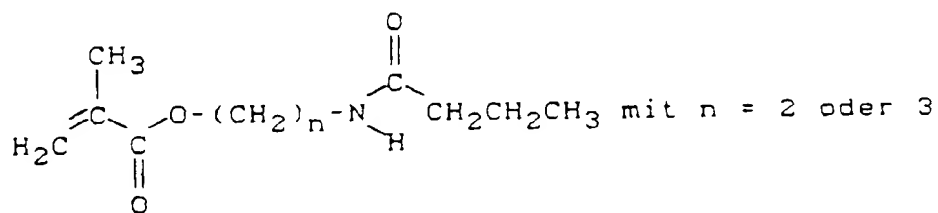
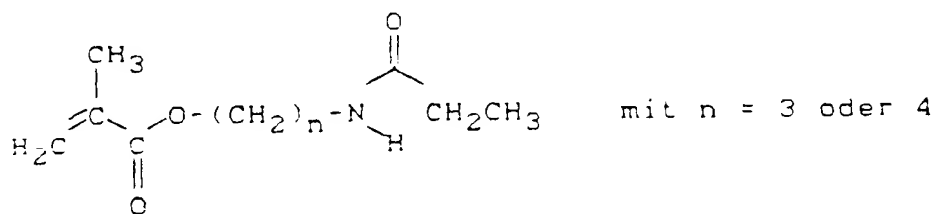
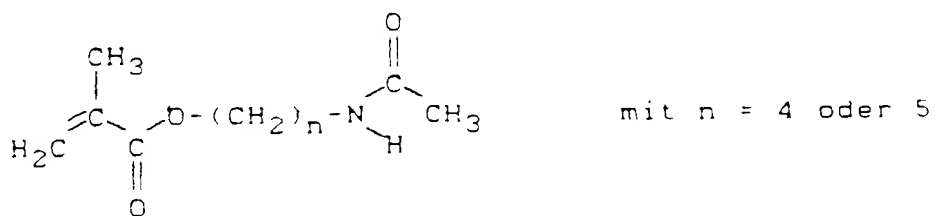
Bevorzugt werden als zweiwertige aliphatische Reste Ethandiyl und Propandiyl.

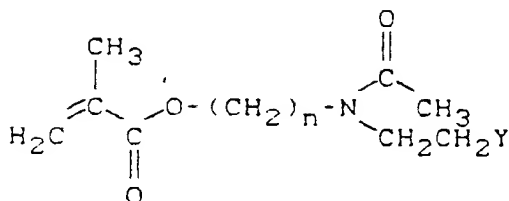
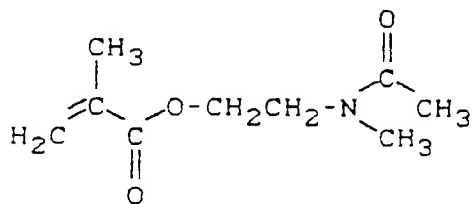
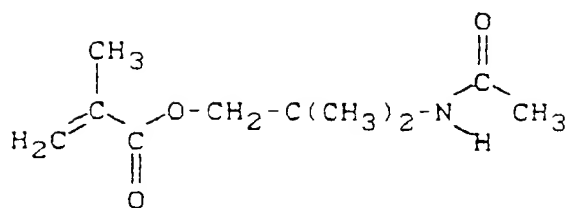
Ein zweiwertiger cycloaliphatischer Rest (X) bedeutet im allgemeinen einen cyclischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen. Beispielsweise seien die folgenden zweiwertigen cycloaliphatischen Reste genannt: Cyclobutandiyl, Cyclopentandiyl, Cyclohexandiyl.

Die zweiwertigen aliphatischen und cycloaliphatischen Reste X können durch Hydroxy, Carboxy, Halogen oder Aminogruppen substituiert sein. Bevorzugt werden als Substituenten Hydroxy, Carboxy, Fluor, Chlor und Amino. X kann im allgemeinen durch 1 bis 4 Reste substituiert sein.

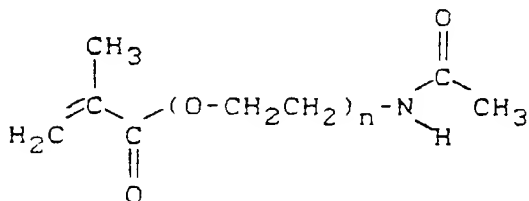
Es ist aber auch möglich, daß in X die aliphatischen Reste durch Sauerstoff, Schwefel und/oder $-NR^4-$ Brücken (wobei R^4 die oben genannte Bedeutung hat) verbunden sind. Hierbei ist es möglich, daß die aliphatischen Reste jeweils nur durch Sauerstoff oder Schwefel oder $-NR^4$ verbunden sind. Es ist aber auch möglich, daß verschiedene Brückenglieder die aliphatischen Reste miteinander verbinden.

Bevorzugt werden zweiwertige Reste, bei denen Ethylenreste über Sauerstoffbrücken gebunden sind.
Beispielsweise seien die folgenden Carbonamidgruppen enthaltenden (Meth)acrylsäureester genannt:

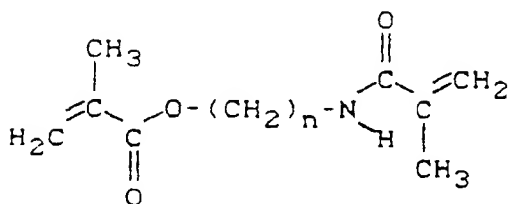




mit $n = 3$ bis 7
und $Y = \text{OH}, \text{NH}_2$

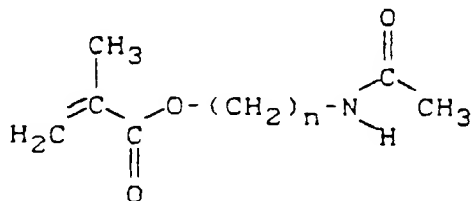


mit $n = 2-4$



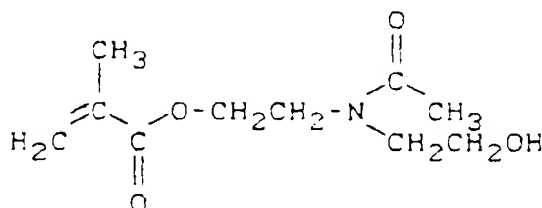
mit $n = 1$ bis 3

Besonders bevorzugt sind Methacrylsäure-3-acetamidopropylester und Methacrylsäure-2-acetamidoethylester der Formel



mit $n = 2$ oder 3

sowie Methacrylsäure-2-(N-2-hydroxyethylacetamido)ethylester der Formel



Initiatoren im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind Radikalbildner, die eine radikalische Polymerisation auslösen. Bevorzugt sind Fotonitratoren, die unter der Einwirkung von Licht, beispielsweise UV-Licht, sichtbarem Licht oder Laserlicht, eine radikalische Polymerisation auslösen.

Die sogenannten Fotopolymersationsinitiatoren sind an sich bekannt (Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band E 20, Seite 80 ff, Georg Thieme Verlag Stuttgart 1987). Vorzugsweise handelt es sich um Mono- oder Dicarbonylverbindungen, wie Benzoin und dessen Derivate, insbesondere Benzoinmethylether, Benzil und Benzilderivate, beispielsweise 4,4-Oxidibenzil und andere Dicarbonylverbindungen wie Diacetyl, 2,3-Pentandion und α -Diketo-Derivate des Norbornans und substituierter Norbornane, Metallcarbonyle wie Pentacarbonylmangan oder Chinone wie 9,10-Phenanthrenchinon und Naphthochinon. Besonders bevorzugt ist Campherchinon.

Die erfindungsgemäßen Zubereitungen enthalten im allgemeinen 0,01 bis 2 Gew.-Teile, bevorzugt 0,1 bis 0,5 Gew.-Teile des Initiators, bezogen auf 1 Gew.-Teil des Carbonamidgruppen enthaltenden (Meth)-acrylsäureesters. Enthält eines der mit der erfindungsgemäßen Adhäsivkomponente im Kontakt stehenden Füge-teile bereits einen Initiator der beschriebenen Art, kann auf den Initiator in der Adhäsivkomponente auch ganz verzichtet werden.

Die Lösungsmittel im Rahmen der vorliegenden Erfindung sollen die Komponente lösen und sollen, durch die Anwendung bedingt, untoxisch sein. Bevorzugt seien Wasser und flüchtige organische Lösungsmittel wie Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol, Aceton, Methylethylketon, Tetrahydrofuran, Essigsäuremethyl- oder -ethylester genannt.

Im allgemeinen setzt man 10 bis 1000 Gew.-Teile, bevorzugt 50 bis 300 Gew.-Teile des Lösungsmittels, bezogen auf den Carbonamidgruppen enthaltenden (Meth)-acrylsäureester, ein.

Es kann vorteilhaft sein, den erfindungsgemäßen Zubereitungen Coaktivatoren zuzusetzen, die die Polymerisationsreaktion beschleunigen. Bekannte Beschleuniger sind beispielsweise Amine wie p-Toluidin, Dimethyl-p-toluidin, Trialkylamine wie Trihexylamin, Polyamine wie N,N,N',N'-Tetraalkylalkylendiamin, Barbitursäure und Dialkylbarbitursäure.

Die Coaktivatoren werden im allgemeinen in einer Menge von 0,02 bis 4 Gew.-%, bevorzugt 0,2 bis 1 Gew.-%, bezogen auf die Menge an polymerisierbaren Verbindungen eingesetzt.

Als weitere Komponente können die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen Carbonylverbindungen enthalten.

Carbonylverbindungen im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind Aldehyde und Ketone, die 1 bis 20, bevorzugt 1 bis 10, und besonders bevorzugt 2 bis 6 Kohlenstoffatome, enthalten. Die Carbonylfunktion kann an einem aliphatischen, aromatischen und heterocyclischen Molekülteil gebunden sein.

Als Aldehyde seien aliphatische Mono- oder Dialdehyde genannt. Bevorzugt wird Formaldehyd, Acetaldehyd, Propionaldehyd, 2-Methylpropionaldehyd, Butyraldehyd, Benzaldehyd, Vanillin, Furfural, Anisaldehyd, Salicylaldehyd, Glyoxal, Glutardialdehyd und Phthaldialdehyd. Besonders bevorzugt ist der Glutardialdehyd.

Als Ketone seien besonders aliphatische Mono- und Diketone genannt. Bevorzugt sind Butanon, Aceton, Cyclooctanon, Cycloheptanon, Cyclohexanon, Cyclopentanon, Acetophenon, Benzophenon, 1-Phenyl-2-propanon, 1,3-Diphenyl-2-propanon, Acetylaceton, 1,2-Cyclohexandion, 1,2-Cyclopentandion und Campherchinon. Besonders bevorzugt ist Cyclopentanon.

Im allgemeinen setzt man 1 bis 1000 Gew.-Teile, bevorzugt 5 bis 50 Gew.-Teile der Carbonylverbindungen, bezogen auf den Carbonamidgruppen enthaltenden (Meth)-acrylsäureester, ein.

Als weitere Komponente können die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen (Meth)-acrylsäureester enthalten, die Vernetzungen ausbilden können. (Meth)-acrylsäureester, die Vernetzungen ausbilden können, enthalten im allgemeinen 2 oder mehr polymerisierbare aktive Gruppen im Molekül. Bevorzugt seien Ester der (Meth)-acrylsäure mit 2- bis 5-wertigen Alkoholen mit 2 bis 30 Kohlenstoffatomen genannt. Besonders bevorzugt werden Alkoxy(meth)acrylate und Urethangruppen enthaltende (Meth)acrylate.

Beispielsweise seien (Meth)acrylsäureester der Formel



10 in der

A einen geradkettigen, verzweigten, cyclischen, aliphatischen, aromatischen oder gemischt aliphatischaromatischen Rest mit 2 bis 25 C-Atomen, der durch -O-, NH- oder O-CO-NH-Brücken unterbrochen und mit Hydroxy, Oxy, Carboxy, Amino oder Halogen substituiert sein kann, bedeutet,

15 R H oder Methyl bedeutet und

n für eine ganze Zahl von 2 bis 8, vorzugsweise 2 bis 4, steht, genannt.

Vorzugsweise seien Verbindungen der folgenden Formeln genannt:

20

25

30

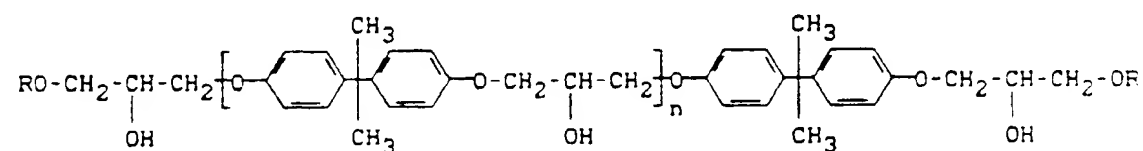
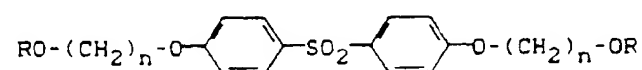
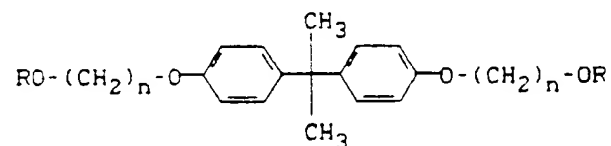
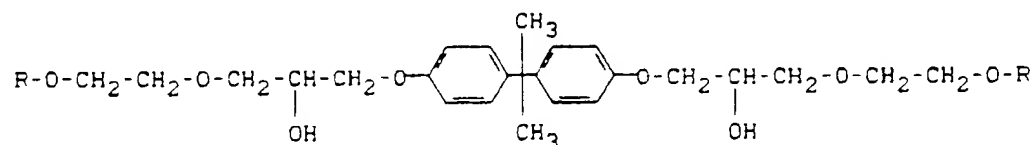
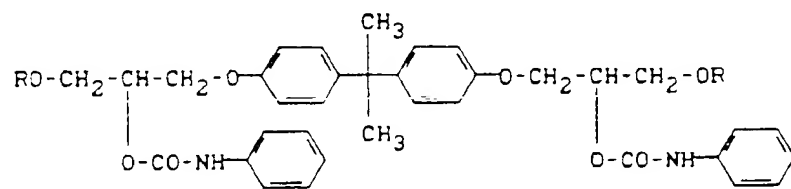
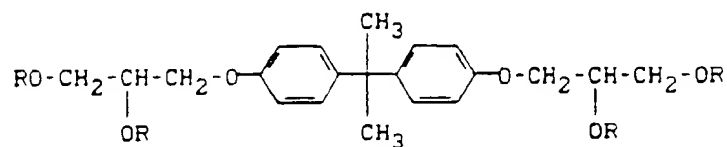
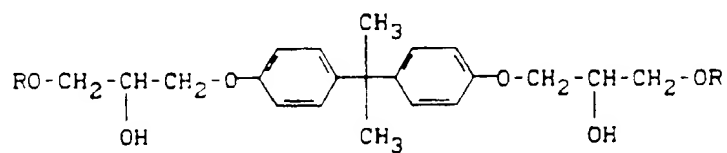
35

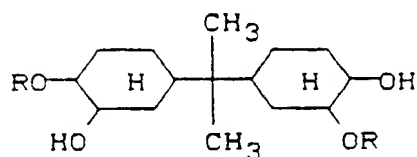
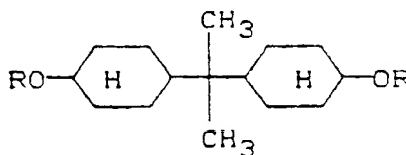
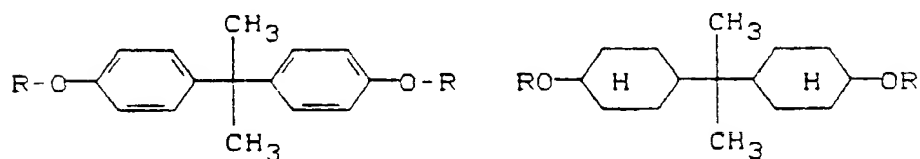
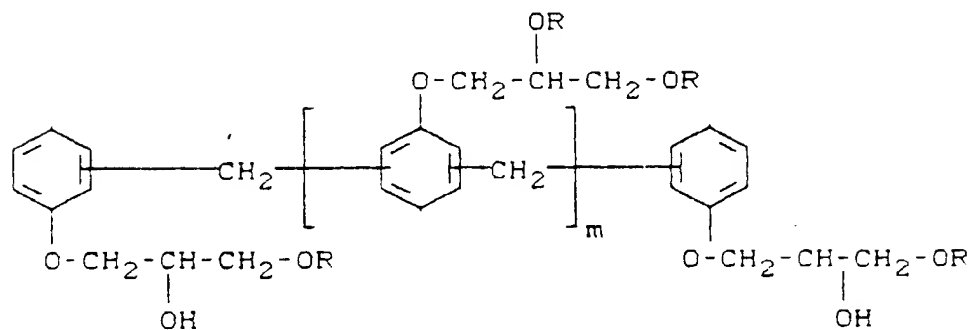
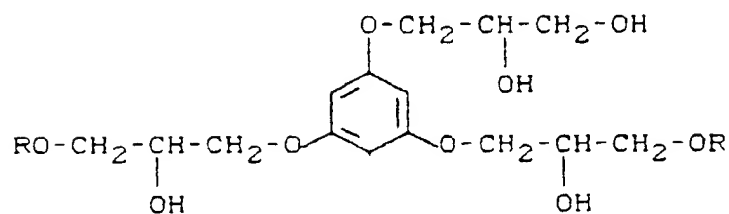
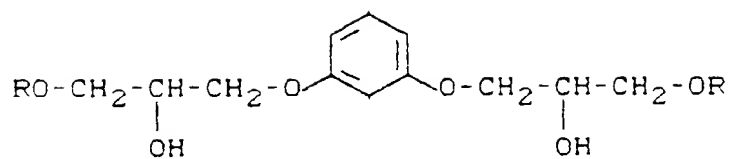
40

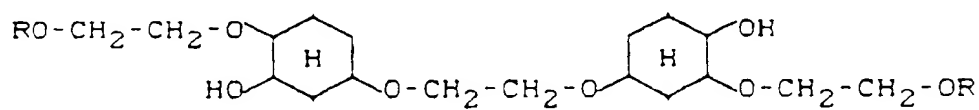
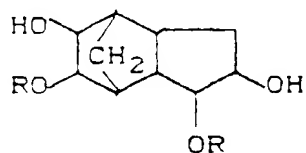
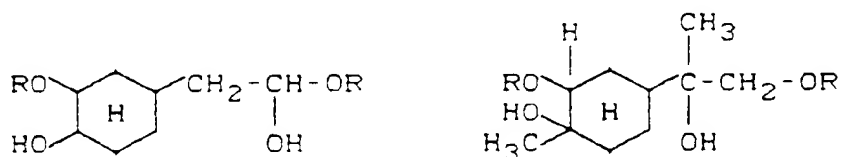
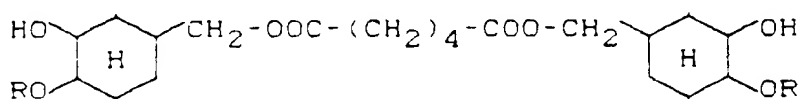
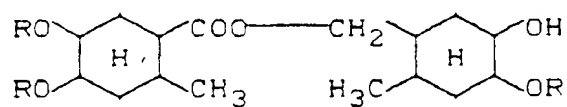
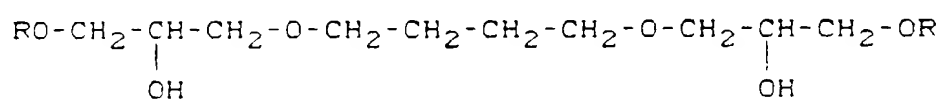
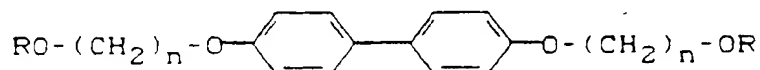
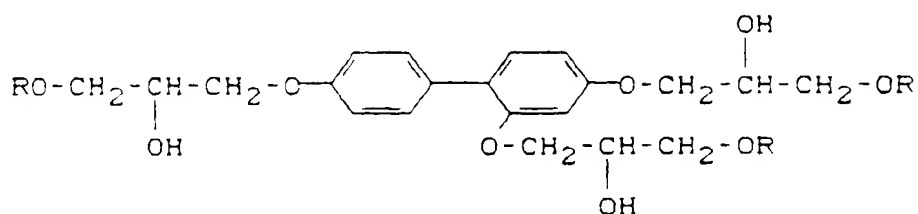
45

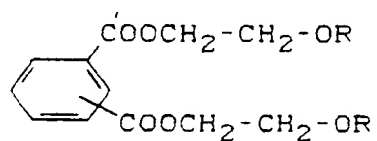
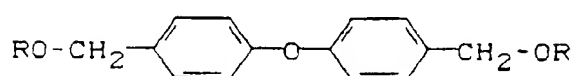
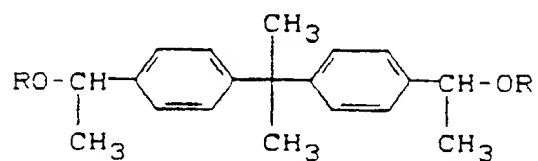
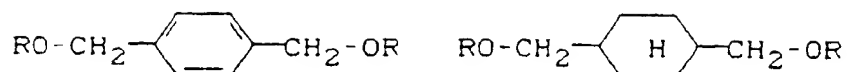
50

55

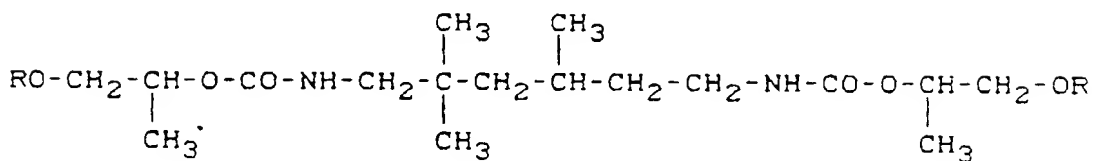
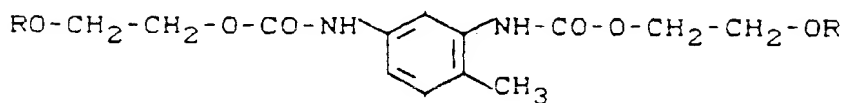


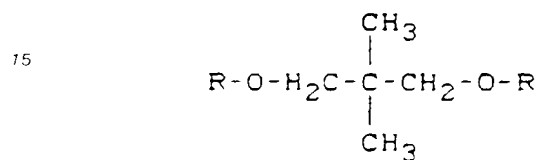
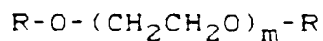
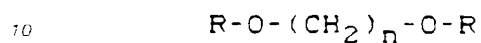
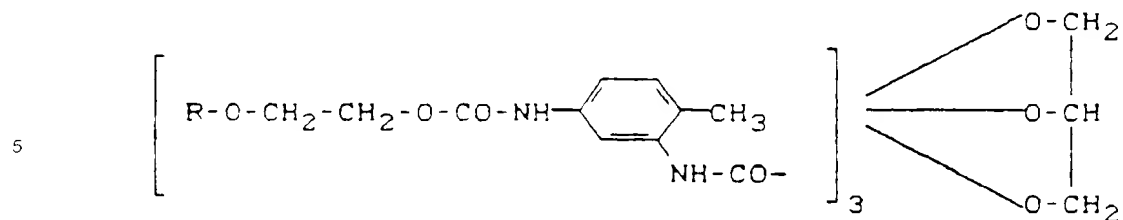






in der ortho-, meta- oder para-Form





20 worin



30 n eine Zahl von 1 bis 4 und
m eine Zahl von 0 bis 5 bedeutet.

Außerdem seien Derivate des Tricyclodecans (EP-A-00 23 686) und Umsetzungsprodukte aus Polyolen, Diisocyanaten und Hydroxyalkylmethacrylaten (DE-A-37 03 120, DE-A-37 03 080 und DE-A-37 03 130) genannt. Beispielsweise seien die folgenden Monomeren genannt:

35

40

45

50

55

5

10

15

20

25

30

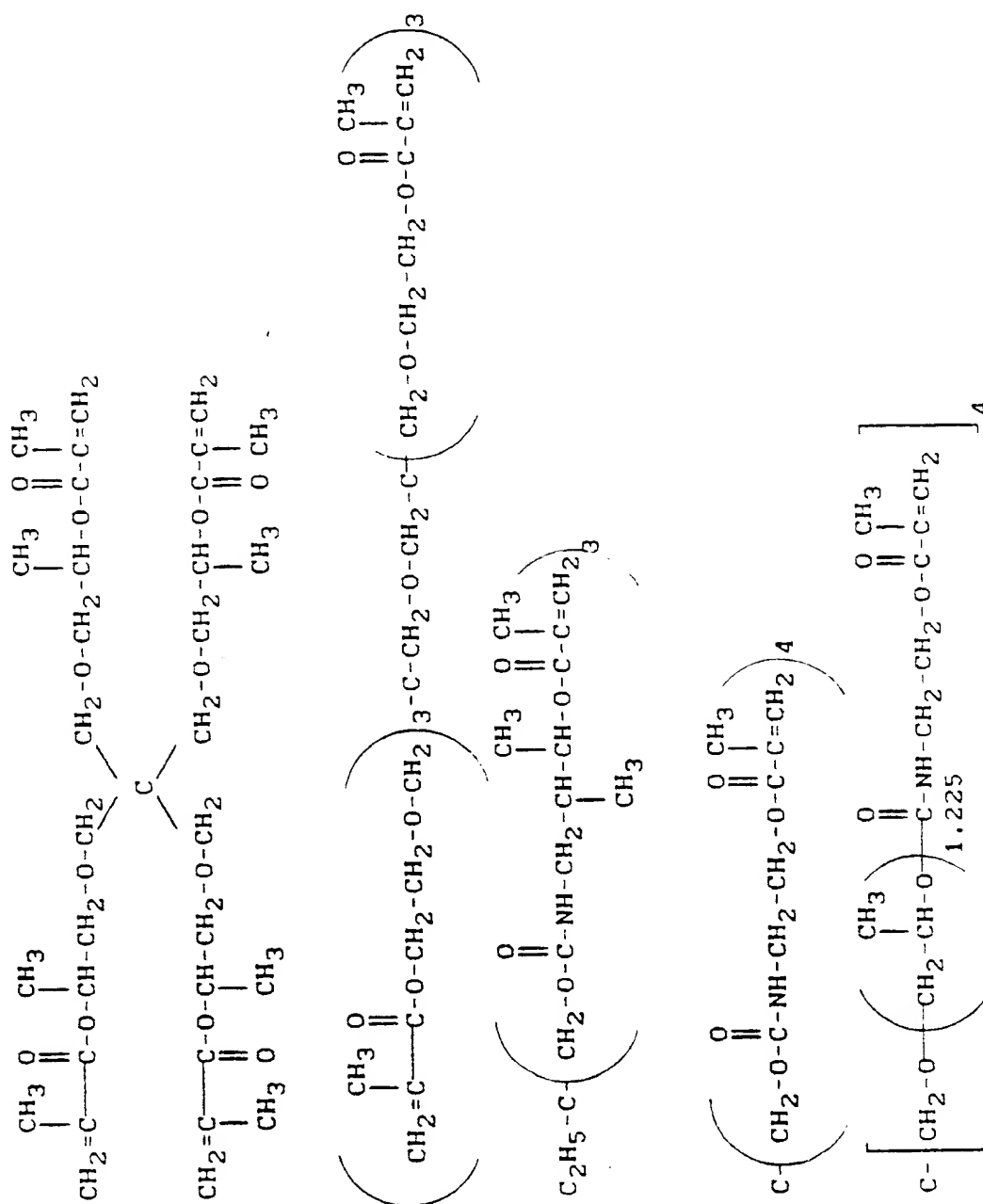
35

40

45

50

55



5

10

15

20

25

30

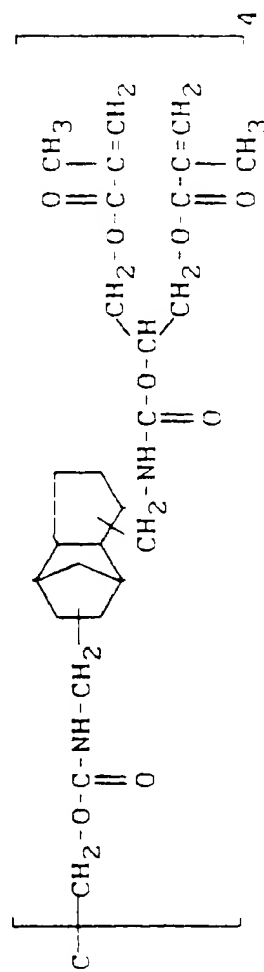
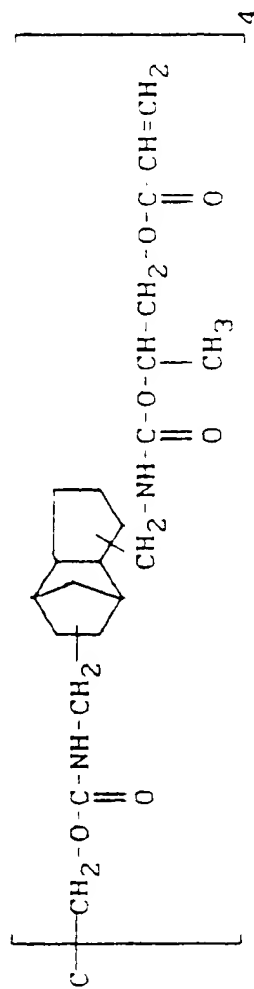
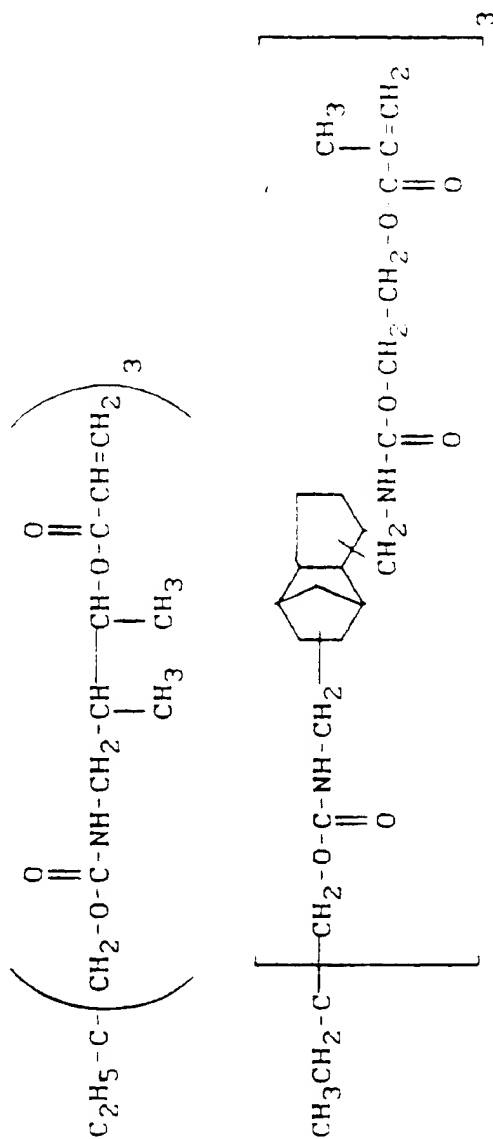
35

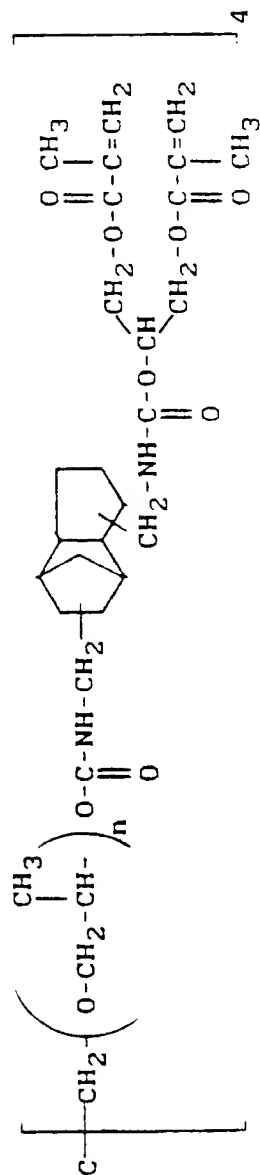
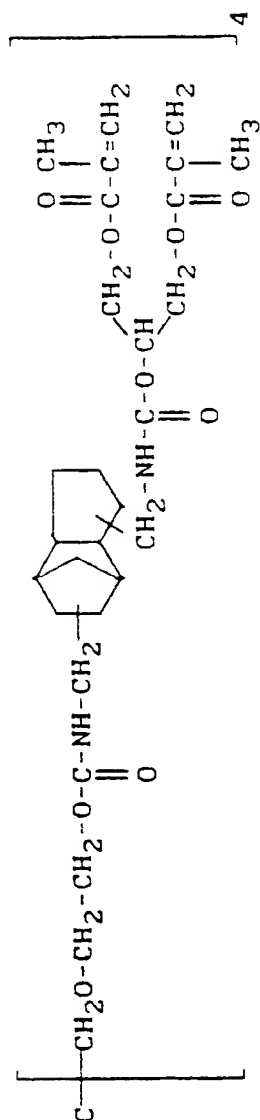
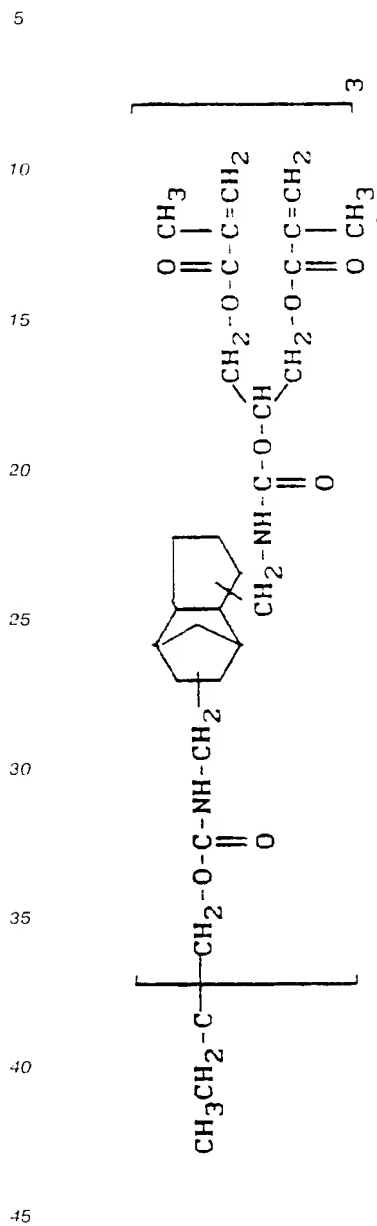
40

45

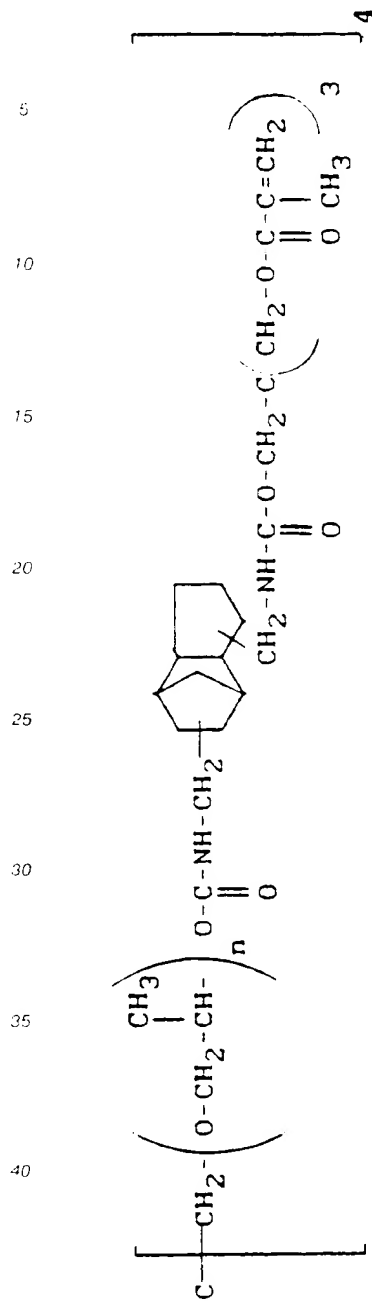
50

55

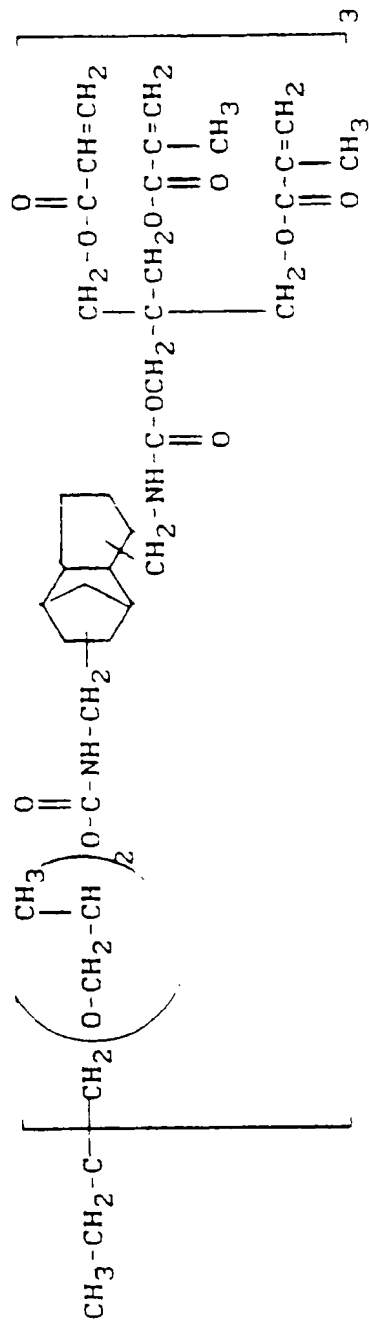
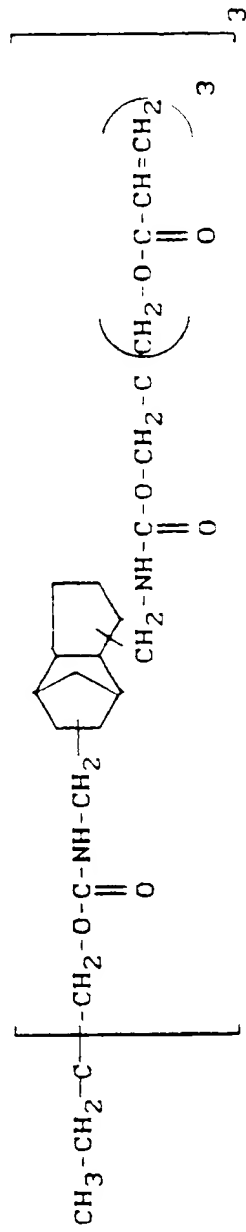




$n = 1,225$ (statistischer Mittelwert für 4 Ketten)



$n = 1,225$ (Mittelwert)





5

10

15

20

25

30

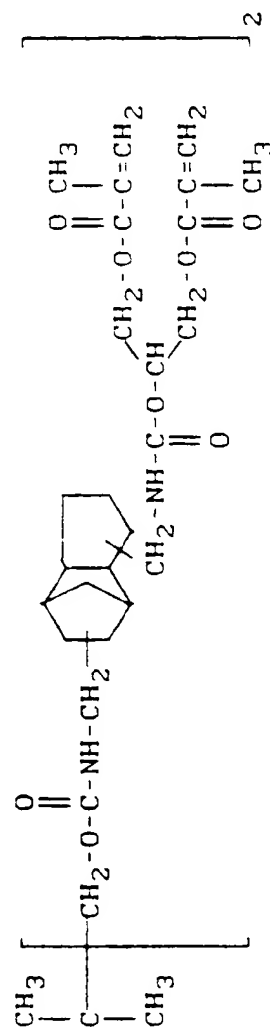
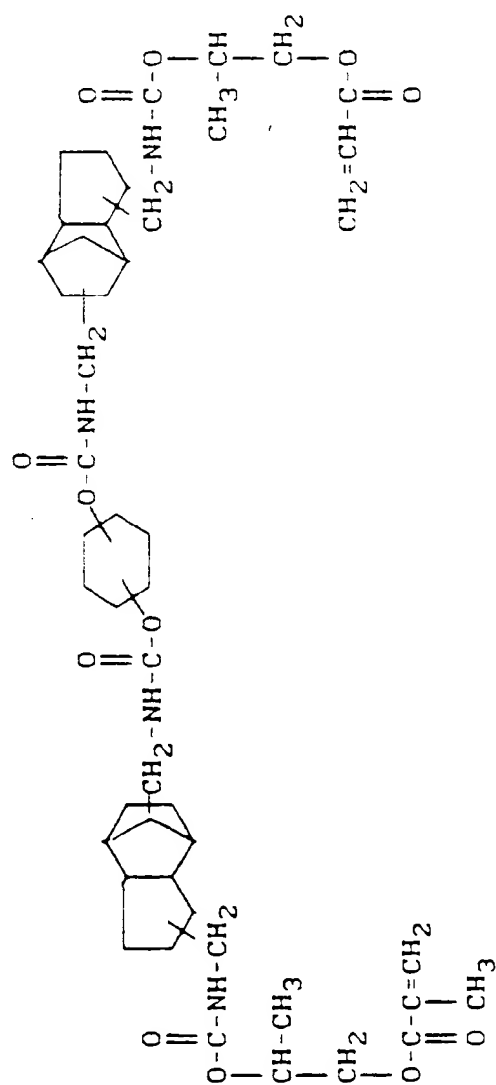
35

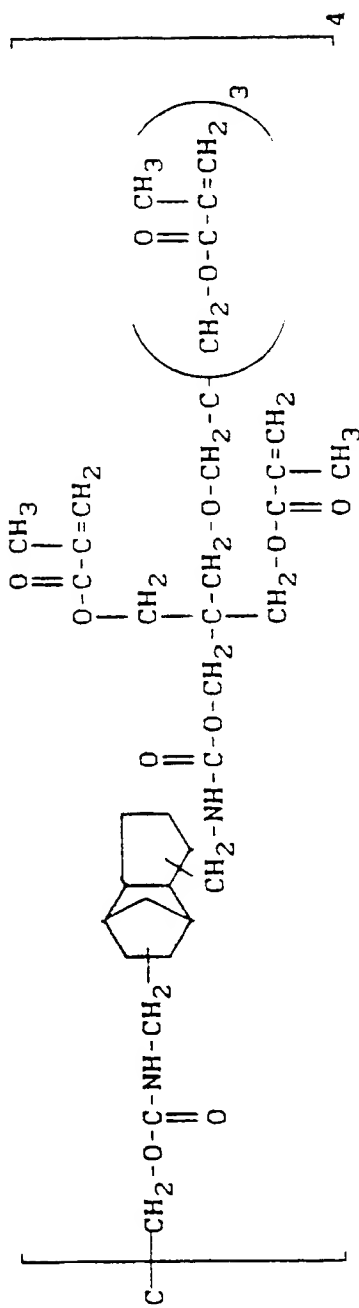
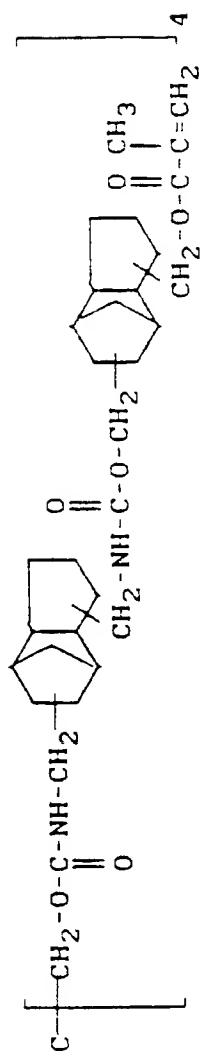
40

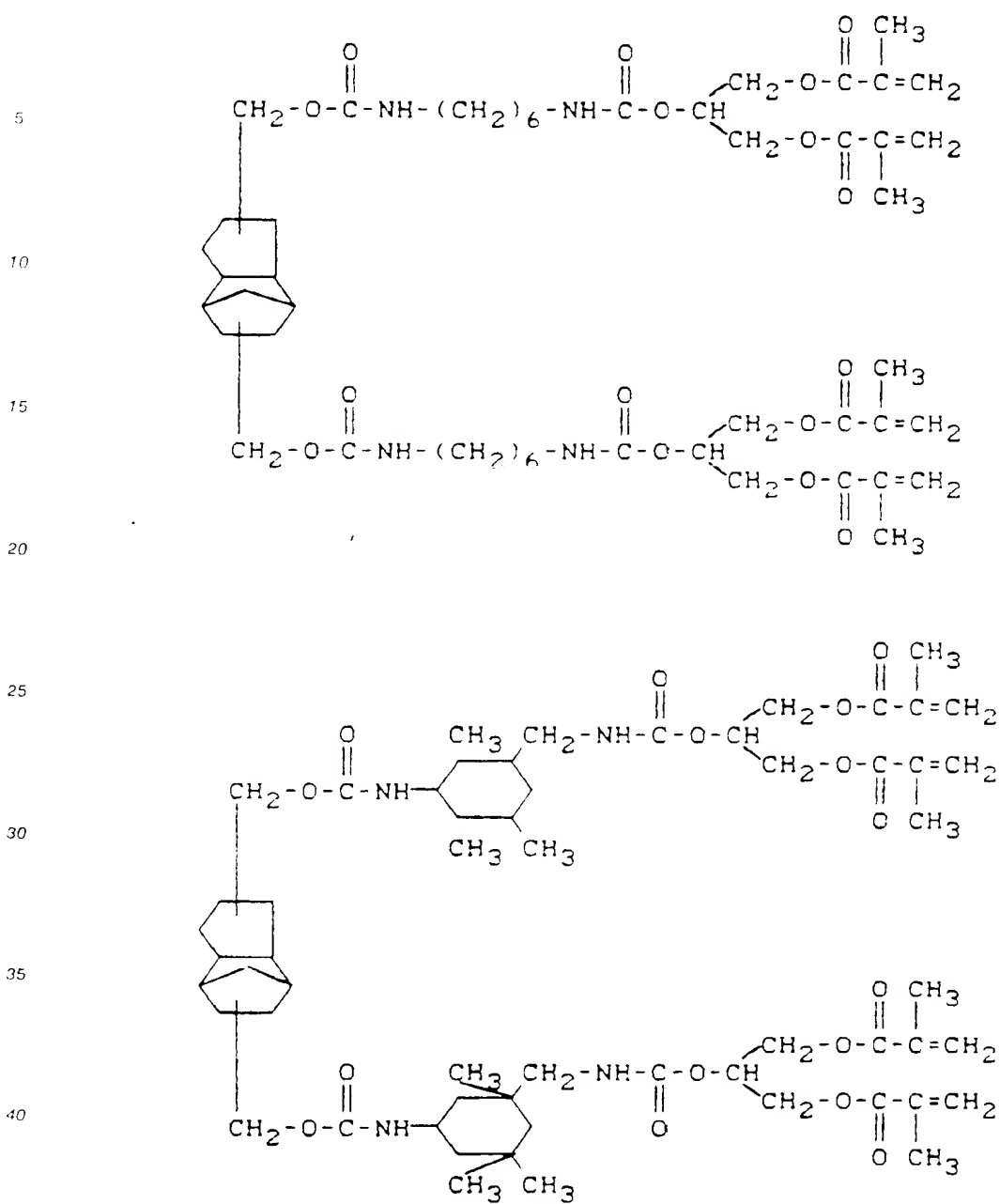
45

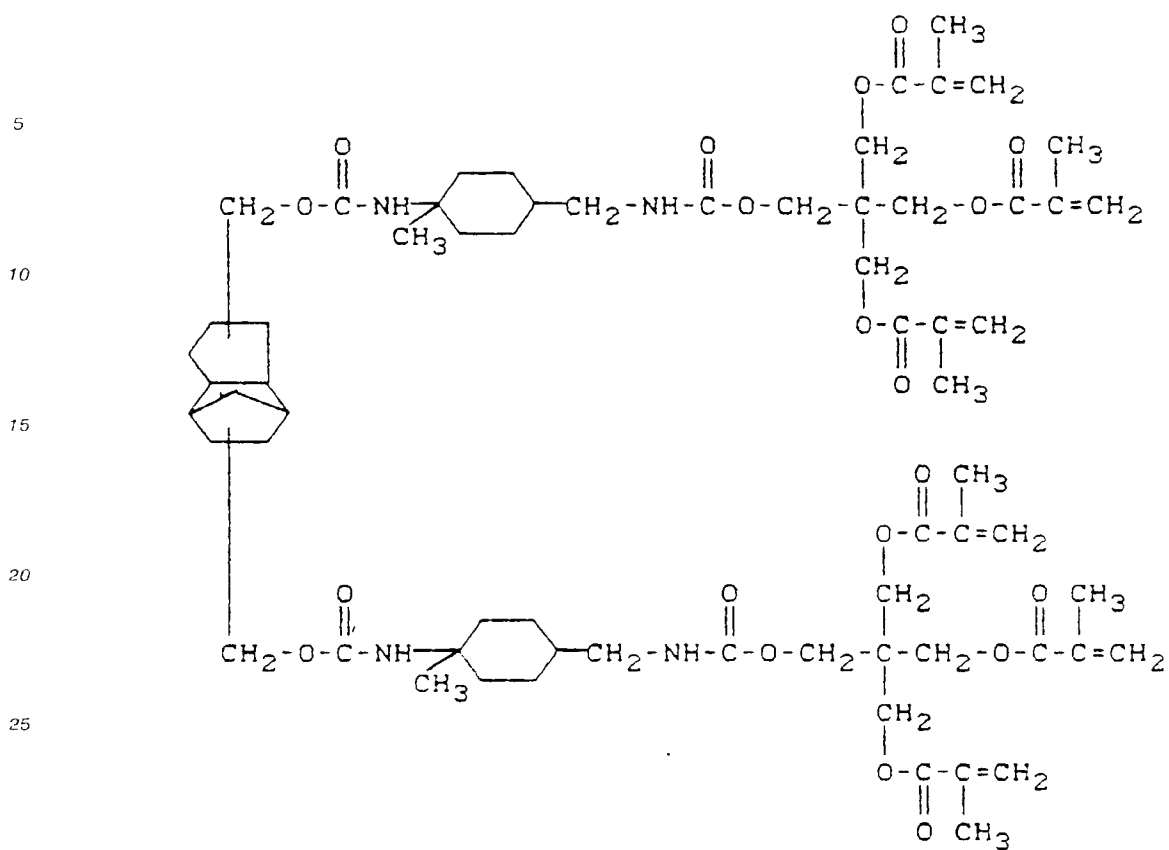
50

55









5

10

15

20

25

30

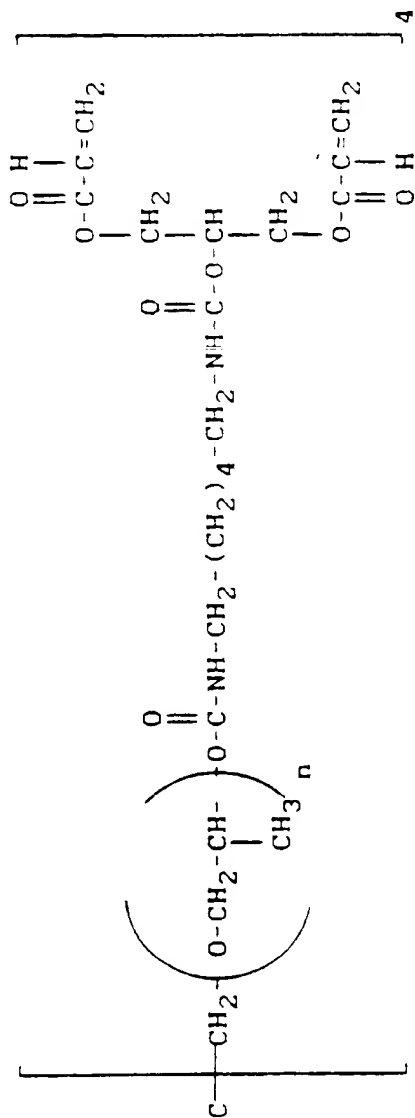
35

40

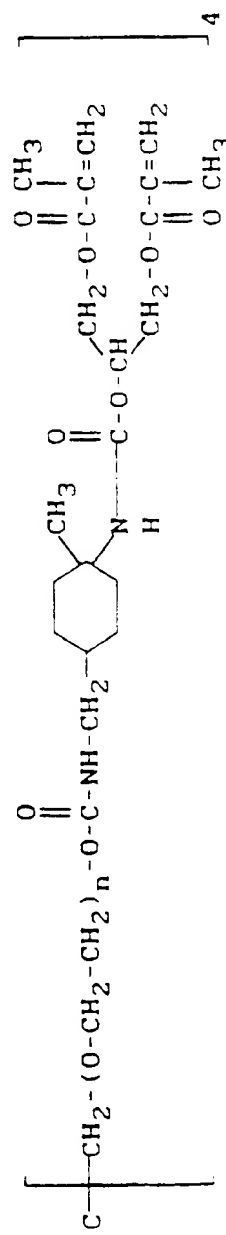
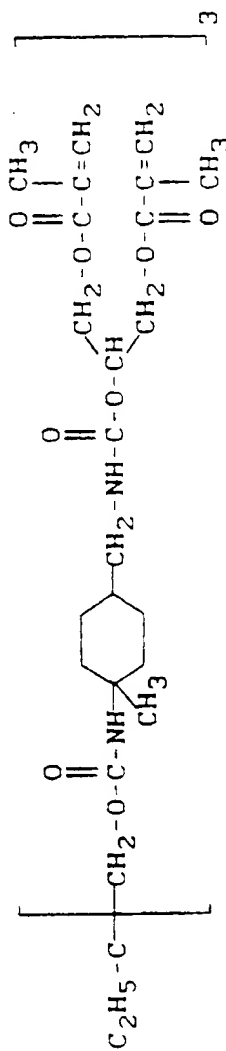
45

50

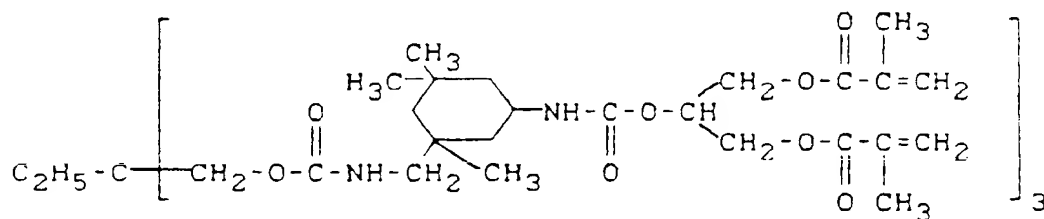
55



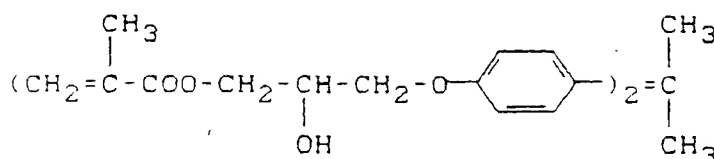
$n = 1,225$ (statistischer Mittelwert für 4 Ketten)



$n = 1,225$ (statistischer Mittelwert für 4 Ketten)



Besonders bevorzugt als Monomer wird das sogenannte Bis-GMA der Formel



5

Selbstverständlich ist es möglich, Mischungen der verschiedenen (Meth)-Acrylsäureester, die Vernetzungen ausbilden können, einzusetzen. Beispielsweise seien Mischungen von 20 bis 70 Gew.-Teilen Bis-GMA und 30 bis 80 Gew.-Teilen Triethylenglykoldimethacrylat genannt.

Die erfindungsgemäßen Zubereitungen enthalten im allgemeinen 5 bis 80 Gew.-Teile, bevorzugt 10 bis 60 Gew.-Teile Carboxylverbindungen, bezogen auf die Carbonamidgruppen enthaltenden (Meth)-acrylsäureester.

Als weitere Komponente können die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen Füllstoffe enthalten. Als Füllstoffe werden feine Pulver bevorzugt, die einen Teilchendurchmesser im Bereich von 0,1 bis 100 µm (gegebenenfalls auch in einer polydispersen Verteilung) haben. Füllstoffe können im Dentalbereich übliche Füllstoffe (R. S. Baratz, J. Biomat. Applications, Vol 1, 1987, S 316 ff) wie anorganische Gläser, Siliziumdioxid-, Aluminiumoxid- oder Quarzpulver sein.

Durch einen Anteil an Füllstoffen in den erfindungsgemäßen Zubereitungen entstehen Klebezemente, die besonders zur Befestigung von Brücken-, Kronen- und anderen Verblendmaterialien geeignet sind.

Der Anteil des Füllstoffs beträgt im allgemeinen 20 bis 80 Gew.-Teile, bevorzugt 40 bis 70 Gew.-Teile, bezogen auf die gesamte Zubereitung.

Die Adhäsivkomponenten gemäß dieser Erfindung können weiterhin bis zu 10 Gew.-Teilen üblicher Zusätze wie Stabilisatoren, Inhibitoren, Lichtschutzmittel, Farbstoffe, Pigmente oder Fluoreszenzstoffe enthalten.

Die erfindungsgemäßen Zubereitungen können hergestellt werden, indem man den Carbonamidgruppen enthaltenden (Meth)-acrylsäureester und den Initiator und gegebenenfalls die anderen Komponenten durch kräftiges Rühren mischt.

Die Zubereitungen können auch lösungsmittelfrei vorliegen.

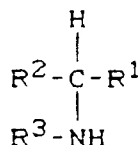
Die erfindungsgemäßen Zubereitungen können als Adhäsivkomponente zur Behandlung kollagenhaltiger Materialien verwendet werden.

In einer besonderen Ausführungsform konditioniert man das kollagenhaltige Material vor der Behandlung mit der erfindungsgemäßen Zubereitung mit einer Flüssigkeit mit einem pH-Wert im Bereich von 0,1 bis 3,5.

Diese enthält im allgemeinen Säuren mit einem pK_s -Wert kleiner als 5 und gegebenenfalls eine amphotere Aminoverbindung mit einem pK_s -Wert im Bereich von 9,0 bis 10,6 und einem pK_B -Wert im Bereich von 11,5 bis 12,5. Folgende Säuren können z.B. in der Konditionierflüssigkeit enthalten sein:

Phosphorsäure, Salpetersäure, Brenztraubensäure, Zitronensäure, Oxalsäure, Ethylendiamintetraessigsäure, Essigsäure, Weinsäure, Äpfelsäure, Maleinsäure.

Als amphotere Aminoverbindungen seien vorzugsweise Verbindungen der Formel



45

in der

R^1 für eine Carboxylgruppe steht,

R^2 Wasserstoff, gegebenenfalls durch Hydroxy, Thio, Methylthio, Carboxy, Amino, Phenyl, Hydroxy-phenyl oder die Gruppen

55



5

substituierter Niederalkylrest,

R³ Wasserstoff oder Phenyl bedeutet,

10 wobei die Reste R¹ und R² durch einen Propylrest verbunden sein können, oder
in der

R¹ für Wasserstoff steht,

R² für die Gruppe

-A-NH₃X,

15 in der

A für einen zweibindigen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und

X für Halogen steht,

bedeutet und

R³ Wasserstoff bedeutet,

20 genannt.

Beispielsweise seien die folgenden amphoteren Aminoverbindungen genannt: Glycin, Serin, Threonin, Cystein, Tyrosin, Asparagin, Glutamin, Alanin, Valin, Leucin, Isoleucin, Prolin, Methionin, Phenylalanin, Tryptophan, Lysin, Arginin, Histidin, N-Phenylglycin, Ethylendiamin hydrochlorid, Ethylendiaminhydrobromid, Propylendiaminhydrochlorid, Propylendiaminhydrobromid, Butylendiaminhydrochlorid, Butylendiaminhydrobromid, Leucinhydrochlorid und Histidinhydrochlorid.

25

Weiterhin kann die Konditionierflüssigkeit Stoffe aus der Gruppe der Polyethylenglykole und Metallhydroxide enthalten. Insbesondere können die oben aufgeführten mehrbasigen Säuren auch als teilweise Metallsalze eingesetzt werden solange freie Säurefunktionen verbleiben.

Konditionierflüssigkeiten, die mindestens eine der Säuren aus der Gruppe der Brenztraubensäure, Ethylenamintetraessigsäure und Zitronensäure sowie gegebenenfalls eine amphotere Aminoverbindung aus der Gruppe des Glycins, N-Phenylglycins und Prolins enthalten, sind besonders bevorzugt.

30

Die Anwendung der erfindungsgemäßen Zubereitungen kann beispielsweise wie folgt durchgeführt werden.

Bei einer Zahnreparatur trägt man beispielsweise nach einer mechanischen Reinigung des kollagenhaltigen Zahnmaterials zuerst die Konditionierflüssigkeit mit etwas Watte auf, läßt eine kurze Zeit (beispielsweise 60 Sekunden) einwirken, spült das Zahnmaterial mit Wasser und trocknet es im Luftstrom. Dann trägt man die erfindungsgemäße Zubereitung beispielsweise mit einem kleinen Pinsel in einer dünnen Schicht auf und trocknet im Luftstrom. Nach der erfindungsgemäßen Behandlung trägt man die eigentliche Füllmasse, beispielsweise im Dentalbereich übliche Kunststofffüllmassen (K. Eichner, "Zahnärztliche Werkstoffe und ihre Verarbeitung", Bd. 2, S. 135 ff. Hüthig Verlag, 5. Aufl. 1985) auf.

40

In ähnlicher Weise können die erfindungsgemäßen Zubereitungen zur Befestigung von Kronen, Brücken und ähnlichen Hilfsmitteln verwendet werden.

45 Beispiel 1: Synthese der neuen Carbonamidgruppen enthaltenden (Meth)acrylsäureester (I)

1a) Methacrylsäure-3-acetamidopropylesters

50

Vorstufe:

Zu 300,4 g (4,00 mol) 3-Aminopropanol in 600 ml Methanol wurden unter Rühren bei 25 °C 290,3 g (4,00 mol) Essigsäuremethylester getropft und anschließend 5 Stunden zum Rückfluß erhitzt. Nach Einengen des Ansatzes wurden bei 0,3 Torr und 137-140 °C 328,0 g (70 % der Theorie) an N-(3-Hydroxypropyl)-acetamid in Form einer farblosen Flüssigkeit erhalten.

55

Folgestufe:

Zu einer auf -72°C gekühlten Vorlage bestehend aus 206,2 g (1,76 mol) N-(3-Hydroxypropyl)-acetamid, 750 ml Methylenchlorid, 228 g (2,25 mol) Triethylamin und 250 mg 2,6-Di-tert.butyl-4-methylphenol wurden während 2 Stunden 184,0 g (1,76 mol) Methacrylsäurechlorid getropft. Es wurde 2 weitere Stunden bei -52°C gerührt und der ausgefallene helle Niederschlag anschließend bei 0°C abgesaugt. Das Filtrat wurde wäßrig aufgearbeitet, getrocknet und nach dem Einengen am Dünnschichtler zuerst bei 100°C , dann der Rückstand bei 130°C (jeweils 0,1 Torr) destilliert. Es wurden 174,1 g (53 % der Theorie) des Methacrylsäure-3-acetamidopropylesters in Form eines farblosen Öles erhalten.

IR (Film): $\gamma = 3280, 2930, 1712, 1640, 1542, 1439, 1365, 1320, 1295, 1160, 938, 810\text{ cm}^{-1}$
 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 200 MHz): $\delta = 1,90$ (m, 2H, C- CH_2 -C), 1,95 (bs, 3H, COCH_3), 1,99 (bs, 3H, vinyl- CH_3), 3,33 (m, 2H, NCH_2), 4,24 (t, J = 6 Hz, 2H, OCH_2), 5,60, 6,12 (2bs, je 1H, vinyl-H), 5,95 (bs, 1H, NH)
 MS (70 eV): m/z = 185 (M^+), 99 ($\text{M}-\text{C}_3\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$), 69 ($\text{C}_3\text{H}_5\text{CO}^+$), 57 ($\text{C}_3\text{H}_5\text{O}^+$), 43 (CONH^+), 41 (C_3H_5^+), 30.

Andere erfindungsgemäße (Meth)acrylsäureester (I) lassen sich entsprechend darstellen. Als ein Beispiel für ein erfindungsgemäßes Propionamid sei der Methacrylsäure-3-propionamidopropylester mit folgenden spektroskopischen Daten genannt:

IR (Film): $\gamma = 3280, 3060, 2940, 2940, 1720, 1640, 1540, 1480, 1318, 1296, 1160, 1044, 932, 807\text{ cm}^{-1}$
 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 200 MHz): $\delta = 1,18$ (t, J = 7,5 Hz, 3H, CH_2CH_3), 1,89 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1,96 (bs, 3H, COCH_3), 2,23 (q, J = 7,5 Hz, 2H, CH_2CH_3), 3,34 (m, 2H, NCH_2), 4,22 (t, J = 6,2 Hz, 2H, OCH_2), 5,6, 6,1 (2 bs, je 1H, vinyl-H), 6,19 (bs, 1H, NH)ppm.

1b) N-3-Methacryloyloxypropylmethacrylamid

Zu einer Vorlage aus 75,1 g (1,00 mol) 3-Aminopropanol, 404,4 g (4,00 mol) Triethylamin und 100 mg 2,6-Di-tert.butyl-4-methylphenol in 400 ml Methylenchlorid wurden unter Rühren bei -35°C 205,0 g (2,00 mol) Methacrylsäurechlorid getropft und zwei Stunden auf -30°C gehalten. Nach Absaugen des entstandenen Niederschlages und wäßriger Extraktion wurde die organische Phase zu 122,3 g (58 % der Theorie) Produkt eingengt, das nach Eluieren mit Ether/n-Hexan (6:4) von einer Kieselgelsäule als farbloses Öl vorlag.

IR (Film): $\gamma = 3340, 3080, 2970, 1723, 1663, 1623, 1539, 1456, 1321, 1300, 1168, 1010, 940, 816\text{ cm}^{-1}$
 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 360 MHz): $\delta = 1,94$ (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1,98, 2,00 (2s, je 3H, CH_3), 3,41 (m, 2H, NCH_2), 4,26 (t, J = 6,5 Hz, 2H, OCH_2), 5,35, 5,60, 5,72, 6,13 (4 bs, je 1H, vinyl-H), 6,33 (bs, 1H, NH)ppm.
 MS (70 eV): m/z = 211 (M^+), 142 ($\text{M}-\text{C}_3\text{H}_5\text{CO}$), 69 ($\text{C}_3\text{H}_5\text{CO}^+$), 41 (C_3H_5^+).

Beispiele 2 bis 9: Herstellung der Zubereitungen (II)

Die erfindungsgemäßen Klebemittel werden durch intensives Vermischen der in folgenden Beispielen aufgeführten Bestandteile erzeugt.

Beispiel 2:

54 g Wasser

46 g Methacrylsäure-2-acetamidoethylester

138 mg Campherchinon

Beispiel 3:

39 g Wasser

41 g Methacrylsäure-2-acetamidoethylester

20 g 25 Gew.-%ige wäßrige Glutardialdehyd-Lösung

123 mg Campherchinon

Beispiel 4:

52 g Wasser

48 g Methacrylsäure-3-acetamidopropylester

144 mg Campherchinon

48 mg Propionaldehyd

Beispiel 5:

40 g Wasser

44 g Methacrylsäure-3-acetamidopropylester

16 g 25 Gew.-%ige wäßrige Glutardialdehyd-Lösung

132 mg Campherchinon

Beispiel 6:

52 g Wasser

5 48 g Methacrylsäure-3-propionamidopropylester

144 mg Campherchinon

Beispiel 7:

37 g Wasser

43 g Methacrylsäure-3-propionamidopropylester

10 20 g 25 Gew.-%ige, wäßrige Glutardialdehyd-Lösung

129 mg Campherchinon

Beispiel 8:

33 g Wasser

34 g N-3-Methacryloyloxypropylmethacrylamid

15 102 mg Campherchinon

Vergleichsbeispiel 9:

54 g Wasser

46 g Methacrylsäure-5-propionamidopentylester

138 mg Campherchinon

20

Beispiel 10: (Anwendung)

Die Eignung der Klebemittel (II) entsprechend der Beispiele 1 bis 9 wird geprüft, indem die Bindungs-
 35 stigkeit der lichtaktivierten Kunststofffüllungsmasse auf Basis multifunkteller Methacrylsäureester und
 Bariumaluminosilikat Lumifor® auf Dentin bestimmt wird, das nacheinander mit der Konditionierflüssigkeit
 (bestehend aus 81,2 g Wasser, 1,7 g Natriumhydroxid und 17 g Ethylendiamintetraessigsäure-Dinatrium-
 Dihydrat: 60 Sekunden Einwirkzeit, Wasserspülung, Lufttrocknung), dem Klebemittel (60 Sekunden Einwirk-
 zeit, Lufttrocknung) und einem Verschlußmaterial auf Basis polyfunktioneller Methacrylsäureester (Bayer
 30 Resin L®) (Auftragen und im Luftstrom dünn verteilen) vorbehandelt worden ist.

Für den Test werden herausgezogene und im feuchten Zustand aufbewahrte Menschenzähne benutzt.
 Die Zähne werden durch Guß in Epoxidharz eingelagert; durch Nachschleifen wird eine glatte Dentinoberflä-
 che erzeugt. Das anschließende Schleifen erfolgt mit Carbonpapier 1000.

Zur Herstellung eines Probekörpers zum Messen der Bindungsstärke wird eine zylindrische, gespaltete
 35 Teflonform auf die wie vorstehend beschrieben behandelte Dentinoberfläche gespannt (Scand. J. Dent. Res.
 88, 348-351 (1980)). Als Füllmasse wird ein handelsübliches Kunststofffüllungsmaterial eingefüllt. Ein in
 einem Loch in einer Bohrerhalterung eingespannter Rundbohrer Nr. 016 wird an der Teflonform befestigt
 und von oben in die noch im Härteprozeß befindliche Materialsicht gepreßt.

Die gesamte Anordnung wird 10 Minuten lang bei Zimmertemperatur (25 °C) ungestört stehengelassen,
 40 wonach die Bohrerhalterung und die Teflonform abgenommen und die Probe unter Wasser mit einer
 Temperatur von 23 °C abgesetzt wird. Nach 15 Minuten wird die Probe mit dem Bohrer in eine Instron-
 Zugversuchsapparatur (Scand. J. Dent. Res. 88, 348-351 (1980)) montiert; mit einer Geschwindigkeit von 1
 mm/Min. wird eine Zugfestigkeitsmessung durchgeführt. Die Zugfestigkeit errechnet sich aus der Division
 der beim Bruch der Füllung angelegten Belastung mit dem Querschnittsareal in der Bruchfläche des
 15 Probekörpers. Es wurden jeweils 5 Messungen an Probekörpern durchgeführt.

Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt:

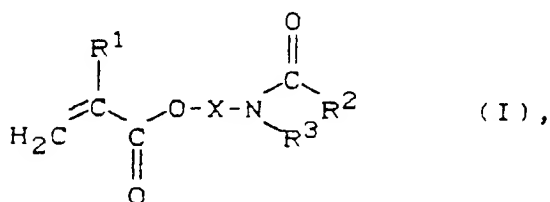
50

55

Zubereitung nach Beispiel Nr.	Zugbindungsfestigkeit [N/mm ²]
2	19 ± 2
3	21 ± 3
4	14 ± 2
5	18 ± 3
6	8 ± 2
7	12 ± 4
8	6 ± 2
9	2 ± 1

Ansprüche

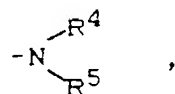
1. Carbonamidgruppen enthaltende (Meth)acrylsäureester der Formel (I)



in der

R¹ Wasserstoff oder Methyl bedeutet,

R² gegebenenfalls durch Hydroxy, Carboxy, Halogen oder Amino der Formel



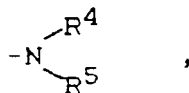
in der

R⁴ und R⁵ gleich oder verschieden sind und Wasserstoff oder Niederalkyl bedeuten,

substituiertes Alkyl (C₁-C₄) oder Alkenyl (C₂-C₄) bedeutet,

R³ Wasserstoff bedeutet oder eine der oben für R² genannten Bedeutungen hat und

X ein zweiwertiger, gegebenenfalls durch Hydroxy, Carboxy, Halogen oder Amino der Formel



in der

R⁴ und R⁵ die oben genannte Bedeutung haben,

substituierter aliphatischer (C₂-C₅) oder cycloaliphatischer Rest (C₃-C₆), der gegebenenfalls eine oder mehrere Sauerstoff-, Schwefel- und/oder -NR⁴-Brücken enthalten kann,

wobei

R⁴ die oben genannte Bedeutung hat,

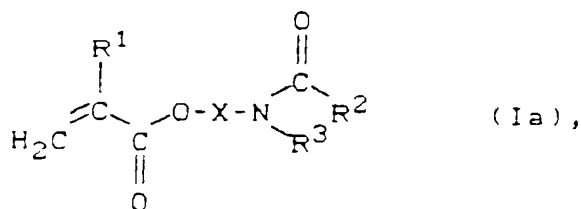
ist,

mit der Maßgabe, daß

a) die Summe der Kohlenstoffatome in den Resten R^1 , R^2 und X nicht größer als sechs ist, sofern diese Reste keine Heteroatome enthalten,
oder

b) die Summe der Kohlenstoffatome in den Resten R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 und X nicht größer als zehn ist, sofern mindestens einer dieser Reste zumindest ein Heteroatom enthält.

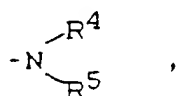
2. Zubereitungen, enthaltend Carbonamidgruppen enthaltende (Meth)acrylsäureester der Formel (Ia)



in der

R^1 Wasserstoff oder Methyl bedeutet,

R^2 gegebenenfalls durch Hydroxy, Carboxy, Halogen oder Amino der Formel

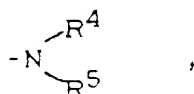


in der

R^4 und R^5 gleich oder verschieden sind und Wasserstoff oder Niederalkyl bedeuten, substituiertes Alkyl (C_1 - C_4) oder Alkenyl (C_2 - C_4) bedeutet,

R^3 Wasserstoff bedeutet oder eine der oben für R^2 genannten Bedeutungen hat und

X ein zweiwertiger, gegebenenfalls durch Hydroxy, Carboxy, Halogen oder Amino der Formel



in der

R^4 und R^5 die oben genannte Bedeutung haben, substituiertes aliphatisches (C_1 - C_5) oder cycloaliphatisches Rest (C_3 - C_5), der gegebenenfalls eine oder mehrere Sauerstoff-, Schwefel- und/oder NR^4 -Brücken enthalten kann, wobei

R^4 die obengenannte Bedeutung hat,

ist,

mit der Maßgabe, daß

a) die Summe der Kohlenstoffatome in den Resten R^2 , R^3 und X nicht größer als sechs ist, sofern diese Reste keine Heteroatome enthalten,
oder

b) die Summe der Kohlenstoffatome in den Resten R^2 , R^3 , R^4 , R^5 und X nicht größer als zehn ist, sofern mindestens einer dieser Reste zumindest ein Heteroatom enthält,
und gegebenenfalls Initiatoren

als Adhäsivkomponente zur Behandlung kollagenhaltiger Materialien.

3. Zubereitung nach Anspruch 2, enthaltend Carbonamidgruppen enthaltende (Meth)-acrylsäureester,

worin

R^1 Wasserstoff oder Methyl bedeutet,

R^2 gegebenenfalls durch Hydroxy, Carboxy, Fluor, Chlor oder Amino substituiertes Alkyl (C_1 - C_5) bedeutet,

R^3 Wasserstoff bedeutet oder eine der für R^2 genannten Bedeutungen hat und

X einen zweiwertigen, gegebenenfalls durch Hydroxy, Carboxy, Fluor, Chlor oder Amino substituierten, aliphatischen (C₁-C₅) und/oder cycloaliphatischen (C₃-C₆) Rest, der gegebenenfalls ein bis fünf Sauerstoff- oder -NR²-Brücken enthalten kann,

wobei

5 R² die obengenannte Bedeutung hat.

bedeutet,

mit der Maßgabe, daß

a) die Summe der Kohlenstoffatome in den Resten R¹, R² und X nicht größer als sechs ist, sofern diese Reste keine Heteroatome enthalten oder

10 b) die Summe der Kohlenstoffatome in den Resten R¹, R², R⁴, R⁵ und X nicht größer als zehn ist, sofern mindestens einer dieser Reste zumindest ein Heteroatom enthält.

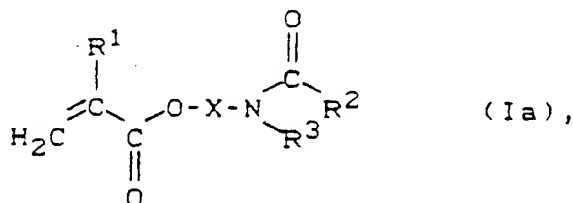
4. Zubereitung nach den Ansprüchen 2 und 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Initiator ein Radikalbildner aus der Reihe der Mono- oder Dicarbonylverbindungen eingesetzt wird.

5. Zubereitung nach den Ansprüchen 2 bis 4 dadurch gekennzeichnet, daß ein Coaktivator zugesetzt 15 wird.

6. Zubereitung nach den Ansprüchen 2 bis 5 dadurch gekennzeichnet, daß als weitere Komponente eine Carbonylverbindung zugesetzt wird.

7. Zubereitung nach den Ansprüchen 2 bis 6 dadurch gekennzeichnet, daß als weitere Komponente (Meth)-acrylsäureester, die Vernetzungen ausbilden können, zugesetzt werden.

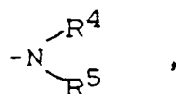
20 8) Verwendung von Zubereitungen, enthaltend Carbonamidgruppen enthaltende (Meth)-acrylsäureester der Formel (Ia)



in der

R¹ Wasserstoff oder Methyl bedeutet.

R² gegebenenfalls durch Hydroxy, Carboxy, Halogen oder Amino der Formel

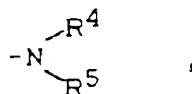


in der

R⁴ und R⁵ gleich oder verschieden sind und Wasserstoff oder Niederalkyl bedeuten, substituiertes Alkyl oder Alkenyl (C₁-C₄ bzw. C₂-C₃) bedeutet,

45 R³ Wasserstoff bedeutet oder eine der oben für R² genannten Bedeutungen hat und

X ein zweiwertiger, gegebenenfalls durch Hydroxy, Carboxy, Halogen oder Amino der Formel



in der

55 R⁴ und R⁵ die obengenannte Bedeutung haben,

substituierter aliphatischer oder cycloaliphatischer Rest (C₁-C₆ bzw. C₃-C₆), der gegebenenfalls eine oder mehrere Sauerstoff-, Schwefel- und/oder NR⁴-Brücken enthalten kann,

wobei

R² die obengenannte Bedeutung hat.

ist

mit der Maßgabe, daß

a) die Summe der Kohlenstoffatome in den Resten R², R³ und X nicht größer als sechs ist, sofern diese

5 Reste keine Heteroatome enthalten,

oder

b) die Summe der Kohlenstoffatome in den Resten R², R³, R⁴, R⁵ und X nicht größer als zehn ist, sofern mindestens einer dieser Reste zumindest ein Heteroatom enthält,

und gegebenenfalls Initiatoren als Adhäsivkomponente zur Behandlung kollagenhaltiger Materialien.

10 9) Verwendung von Zubereitungen nach Anspruch 8 nach einer Konditionierung des kollagenhaltigen Materials mit einer Flüssigkeit eines pH-Wertes von 0,1 bis 3,5.

10) Verwendung von Zubereitungen nach den Ansprüchen 8 und 9 als Klebemittel zur Befestigung von Zahnreparaturmaterialien am Zahn.

11) Verwendung der Zubereitung nach Anspruch 8 als Klebemittel in Knochenzement.

15

20

25

30

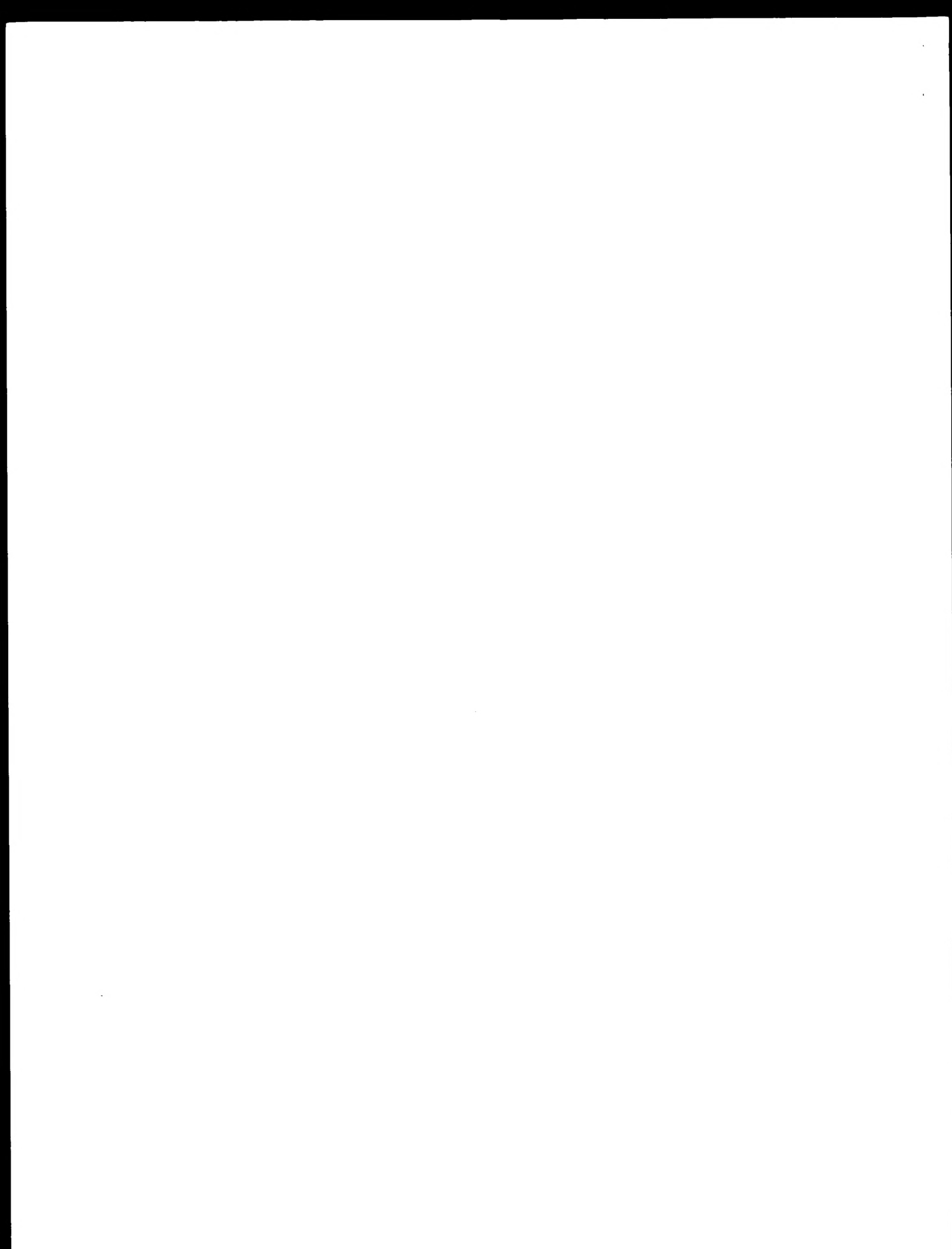
35

40

45

50

55





Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 394 787 A3**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(13) Anmeldenummer: 90107136.5

(14) Anmeldetag: 13.04.90

(15) Int. Cl.⁵ **C07C 233/20, C07C 233/18,
C08F 20/36, C09J 4/02,
A61K 6/00, A61L 25/00**

(16) Priorität: 27.04.89 DE 3913939

(17) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
31.10.90 Patentblatt 90/44

(18) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LI LU NL SE

(19) Veröffentlichungstag des später veröffentlichten
Recherchenberichts: 08.05.91 Patentblatt 91/19

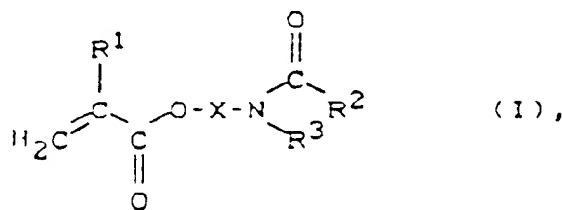
(20) Anmelder: **BAYER AG**

W-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

(21) Erfinder: **Müller, Michael, Dr.**
Richard-Zanders-Strasse 34
W-5060 Bergisch-Gladbach 2(DE)
Erfinder: **Podszun, Wolfgang, Dr.**
Roggendorfstrasse 55
W-5000 Köln 80(DE)
Erfinder: **Alker, Bernd, Dipl.-Ing.**
Duisbergstrasse 9
W-5060 Bergisch Gladbach 2(DE)

(22) **Neue Carbonamidgruppen enthaltende (Meth)acrylsäure-ester, Adhäsivkomponente zur Behandlung kollagenhaltiger Materialien, enthaltend diese Verbindungen, sowie Herstellung und Anwendung dieser Adhäsivkomponenten.**

(23) Die Erfindung betrifft neue Carbonamidgruppen enthaltende (Meth)acrylsäureester (I) der allgemeinen Formel (I)



in der R¹, R², R³, R⁴, R⁵ und X die in der Beschreibung angegebene Bedeutung haben und Zubereitungen (II) zur Verwendung als Adhäsivkomponente zur Behandlung kollagenhaltiger Materialien, die Verbindungen (Ia) enthalten, sowie Verfahren zur Herstellung und die Verwendung der Zubereitungen (II).

EP 0 394 787 A3



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 90 10 7136

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
X	US-A-3 366 613 (KELLY) * Anspruch 1 * - - - -	1	C 07 C 233/20 C 07 C 233/18 C 08 F 20/36
A	GB-A-2 009 745 (PPG INDUSTRIES INC.) * Beispiele; Ansprüche * - - - -	1	C 09 J 4/02 A 61 K 6/00
A	EP-A-0 264 551 (BAYER) * Beispiele; Ansprüche * - - - -	1	A 61 L 25/00
D,A	EP-A-0 141 324 (BAYER) * Ganzes Dokument * - - - -	1-11	
D,A	FR-A-2 301 539 (BASF) * Das ganze Dokument * - - - -	1	
P,X	EP-A-0 326 132 (FUJI PHOTO FILM CO.) * Beispiel 8 * - - - -	1	
P,A	EP-A-0 355 562 (BAYER) * Das ganze Dokument * - - - - -	1-11	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			C 07 C 233/00 C 08 F 20/00
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche	
Den Haag		14 Februar 91	
		Prüfer	
		HELPS I.M.	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet		E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie		D : in der Anmeldung angeführtes Dokument	
A : technologischer Hintergrund		L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument	
O : nichtschriftliche Offenbarung			
P : Zwischenliteratur		& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze			